

PLASTICOS BIODEGRADABLES OBTENIDOS POR INJERTAMIENTO DE POLIESTIRENO EN ALMIDON DE YUCA (MANIHOT SCULENTA)

J. E. PULIDO F. *, M. A. PINEDA, F. M. PALACIOS

* Escuela de Ingeniería Química

U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A., A.A. 678, FÁX 57 / 97 / 6350540

RESUMEN

Se estudió la reacción de copolimerización por injerto del poliestireno en almidón de yuca (*Manihot Sculenta*), mediante un mecanismo de iniciación por radicales libres con persulfato de potasio y utilizando una técnica de polimerización en suspensión, con una mezcla almidón-estireno-agua en un reactor de tanque agitado, lográndose obtener productos que contienen hasta un 50% en peso de almidón.

Con un procedimiento experimental se ha seguido la influencia de las variables que controlan la reacción de copolimerización: proporción almidón/estireno alimentada, temperatura, tiempo de reacción y velocidad de agitación. El efecto de estas variables se ha cuantificado por su repercusión en el peso molecular del poliestireno injertado, en la frecuencia y en el porcentaje del injertamiento sobre las cadenas de almidón.

Se midió igualmente la influencia de la composición del copolímero en la resistencia mecánica de muestras del producto obtenido y moldeado por compresión en forma de láminas en las cuales se determinó el esfuerzo y la deformación tensil y su módulo de elasticidad. Los copolímeros que contienen hasta un 15% en peso de almidón mostraron poca pérdida de resistencia tensil y módulo con respecto al poliestireno homopolímero.

El carácter biodegradable de los copolímeros almidón/estireno se evidenció por pruebas microbiológicas en las cuales laminillas moldeadas de estos productos fueron atacadas al estar en contacto con un medio cultivado de hongo *Aspergillus Niger*, produciendo resquebrajamiento y fractura de las piezas.

INTRODUCCION

La modificación de almidón por copolimerización con diferentes monómeros vinílicos y acrílicos es una técnica que ha estado en permanente estudio desde finales del decenio de 1960 y ha dado lugar a un gran número de patentes para diversos productos químicos derivados del almidón, principalmente de maíz, que se utilizan en aplicaciones tales como aditivos estabilizantes de suspensiones, agentes espesantes, mejoradores de propiedades de retención y refuerzo de papel, geles de alto poder deshidratante, floculantes, clarificadores de aguas residuales, aditivos para lodos de perforación petrolera, agentes químicos para remoción de metales pesados en aguas industriales, adhesivos y material para encapsulamiento de pesticidas y agroquímicos (1).

Además de éstos y otros campos de aplicación de menor importancia, se ha incrementado el desarrollo de copolímeros de almidón con diversos plásticos con el fin de conseguir su biodegradabilidad y contribuir a la reducción de basura plástica resultante de productos desechables (2-4).

El incremento progresivo del uso de plásticos desechables en Colombia planteará en un futuro próximo la necesidad de optar entre las alternativas de reciclaje o de su formulación para que cumplan su degradación biológica y/o fotoquímica. El sector productivo deberá contar entonces con desarrollos de

tecnología propia que permitan recomendar soluciones efectivas para las modificaciones requeridas en los procesos de fabricación vigentes.

También se hace necesario disponer de una buena base de acopio de experiencia científica y tecnológica que facilite la promoción de nuevas industrias que hagan uso de productos nativos de origen agrícola para la producción de materias primas y aditivos que se requieren en la formulación y modificación de nuevos materiales poliméricos sin tener que recurrir a su importación.

El presente artículo forma parte de una serie de actividades de investigación desarrolladas por los autores en la Escuela de Ingeniería Química de la UIS para estudiar aplicaciones químicas del almidón de yuca modificado por la copolimerización con monómeros vinílicos y acrílicos (12).

Para este trabajo se ha escogido el almidón de yuca por ser un insumo que presenta una producción en Colombia de aproximadamente 2000 toneladas por año. De esta producción un 36% se destina a usos industriales y no se tiene información evaluativa sobre su empleo en la obtención de los copolímeros mencionados (5). El poliestireno se seleccionó, como plástico para ser modificado por copolimerización con el almidón, por su alto empleo en diversos materiales de

desecho, cada vez más utilizados en nuestra sociedad de consumo.

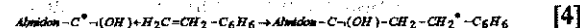
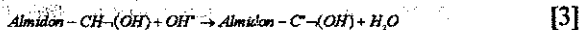
MECANISMO DE INJERTAMIENTO

La síntesis de copolímeros de injerto en el almidón es un caso especial puesto que el almidón es insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos comunes y debe realizarse en una reacción en fase heterogénea, en la cual la estructura física y el estado de agregación del almidón juegan un papel importante.

El procedimiento consiste básicamente en iniciar un radical libre en la cadena amilósica del almidón para permitirle posteriormente su reacción con un monómero vinílico o acrílico.

La iniciación por radicales libres para la copolimerización del estireno con el almidón puede hacerse por diversas técnicas que comprenden fundamentalmente métodos de irradiación con Co^{60} (1,6) o de activación química con persulfatos (7) y con el ión Cerio IV (8).

El mecanismo de la copolimerización almidón-estireno iniciada por el ión persulfato sobre segmentos de cadenas de amilosa es el siguiente:



Las etapas posteriores de este mecanismo corresponden a la propagación del estireno sobre los sitios activados por los radicales libres en la estructura amilósica, dando lugar a cadenas de poliestireno injertadas, y su terminación por acoplamiento o por transferencia de cadena.

Las cadenas poliméricas en el almidón pertenecientes a la amilosa son lineales mientras que las correspondientes a la amilopectina son ramificadas. Los almidones poseen los dos tipos de estructura con diferentes proporciones de ellas según su origen vegetal. Por ejemplo, el almidón de maíz contiene entre 22 y 28% de amilosa; comparativamente el almidón de yuca suele contener entre 16,5 y 22% de amilosa (13).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales y Reactivos

El almidón de yuca utilizado fué de grado refinado, producido por la empresa colombiana Dismaíz Ltda., el cual presenta las siguientes características:

Humedad 12,5 - 14 % ; Máxima cantidad de ceniza 0,2% ; Contenido de almidón 85%.

El análisis en base seca indica 98,8% de almidón y un pH entre 4,5 y 6,5.

El estireno es de grado comercial producido por Dow Chemical, fué tratado con NaOH al 10% para removerle el inhibidor y posteriormente lavado con agua destilada hasta neutralidad, decantado y secado.

El iniciador fué persulfato de potasio, grado reactivo.

Procedimiento y Métodos

La Figura 1 describe esquemáticamente el procedimiento seguido para la síntesis y caracterización de los copolímeros de injerto de poliestireno en almidón (9).

Se escogió una técnica de copolimerización en suspensión efectuada en un autoclave de 1 litro, con recipiente de vidrio y conexiones controladas para agitación, temperatura, presión, atmósfera inerte de nitrógeno y bureta dispensadora en la alimentación, bajo operación por lotes de producto.

El reactor se carga con el almidón y el agua destilada en una proporción previamente establecida y se agita a 300 rpm bajo atmósfera inerte de nitrógeno, durante 30 minutos a 70°C. Con este pretratamiento se busca gelatinizar el almidón para alcanzar el hinchamiento de sus gránulos y facilitar el ataque químico en iniciación y en el injertamiento.

Seguidamente se ajusta el reactor a la temperatura de reacción requerida, se adiciona el iniciador disuelto en agua destilada y después de 5 minutos se agrega el estireno en la proporción prevista para la reacción.

Concluido el tiempo de reacción se procede, mediante lavados consecutivos con agua caliente y con etanol, a retirar el almidón y el monómero no reaccionados, resultando un producto conformado por copolímero injertado almidón-poliestireno y por el homopolímero de poliestireno, el cual fué secado al vacío a 60°C. La cantidad de homopolímero de poliestireno producido por el sistema reaccionante fué determinada sometiendo una porción del producto de reacción a extracción

soxhlet con tolueno, con el fin de remover este homopolímero.

Una vez aislado y purificado el copolímero de injerto se tomaron porciones para su caracterización por espectroscopia FT-IR, calorimetría diferencial y moldeo de láminas por compresión para ensayos de resistencia tensil y módulo y para pruebas de degradación biológica.

Igualmente, otra porción del copolímero fué sometida a hidrólisis ácida con HCl 1N, a 60°C durante 4 horas en condiciones de reflujo, con el fin de separar las cadenas de almidón y aislar el poliestireno injertado.

De esta forma es posible conocer la composición del copolímero y determinar el peso molecular (M_v) del poliestireno injertado, por viscosimetría con la relación de Mark-Howink-Sakurada:

$$[\mu] = K M_v^a$$

Para el sistema poliestireno-benceno a 25°C, los valores de $K = 11.3 \cdot 10^{-5}$ y $a = 0.73$ han sido reportados en las referencias (10).

Los porcentajes de conversión, de poliestireno injertado y de eficiencia de injertamiento se obtuvieron con las siguientes expresiones (11):

$$\% \text{Conversión} = \frac{W_{\text{producto}} - W_{\text{almidon}}}{W_{\text{estireno}}} 100 \quad [5]$$

$$\% \text{PS}_{\text{injertado}} = \frac{W_{\text{copolimero}} - W_{\text{almidon}}}{W_{\text{copolimero}}} 100 \quad [6]$$

$$\% \text{Eficiencia}_{\text{injertamiento}} = \frac{W_{\text{PS}_{\text{INJERTADO}}}}{W_{\text{PS}_{\text{injertado}}} + W_{\text{PS}_{\text{homopolimero}}}} \times 100 \quad [7]$$

$$\frac{\text{Anhidroglucosa}}{\text{Cadena}_{\text{injertada}}} = \frac{100 - \% \text{PS}_{\text{injertado}}}{162} \cdot \frac{\% \text{PS}_{\text{injertado}}}{M_v} \quad [8]$$

El número de unidades de anhidroglucosa (peso molecular = 162) por cadena de poliestireno injertada, es una medida que aumenta al disminuir la frecuencia de los sitios de injertamiento.

RESULTADOS Y DISCUSION

A la reacción de copolimerización, efectuada bajo diferentes condiciones, se le hizo un seguimiento de los efectos producidos por las variaciones en el tiempo de reacción, temperatura, relación másica almidón/estireno alimentada y velocidad de agitación. Las variables de respuesta fueron las indicadas por las ecuaciones anteriormente descritas.

Efecto del Tiempo de Reacción.

Los resultados se muestran en la Figura 2, indicando que la conversión y la eficiencia de injertamiento aumentan a medida que se incrementa el tiempo de reacción hasta alcanzar los topes de 74.2% de conversión y 85.2% de eficiencia a las 4 horas, tiempo en el que también se logra obtener el mayor porcentaje de poliestireno injertado en las condiciones indicadas en la Figura 2.

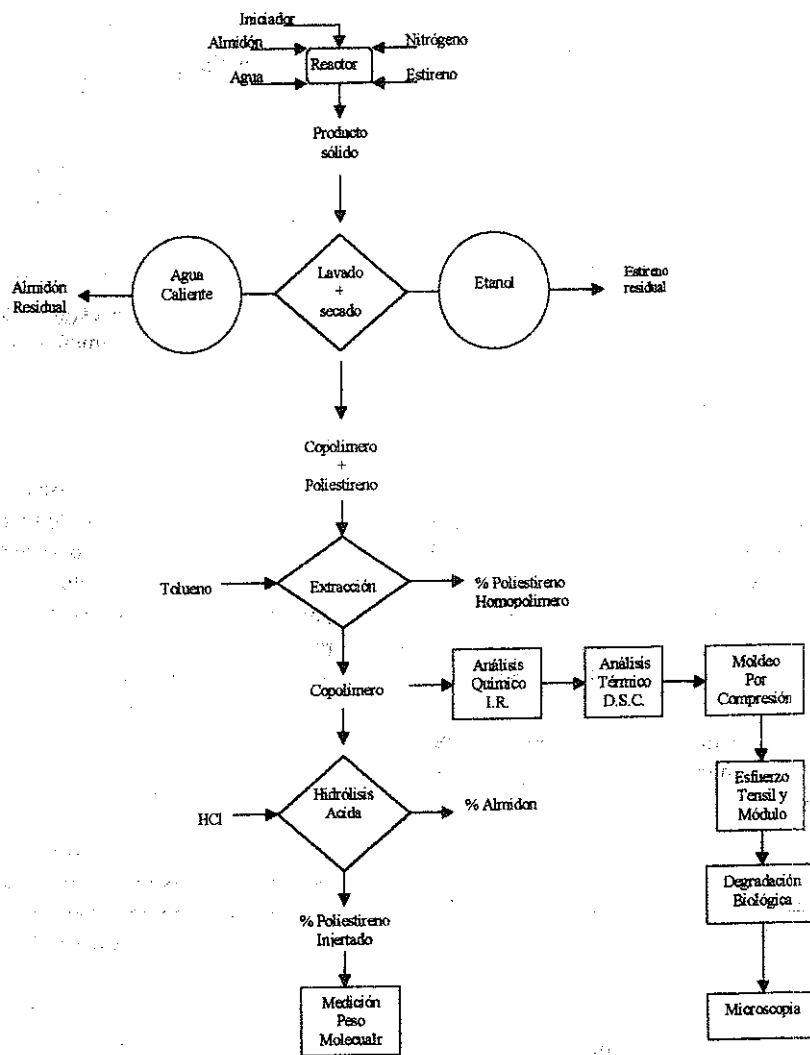


Figura 1. Procedimiento de síntesis y caracterización del copolímero.

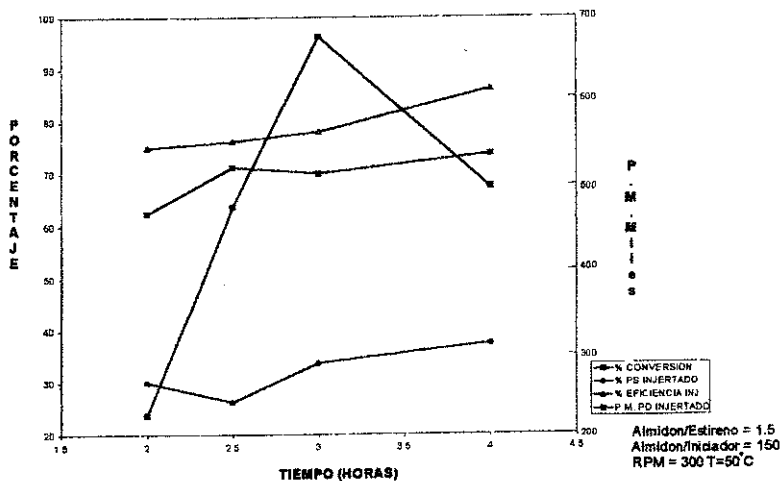


Figura 2. Efecto del tiempo de reacción en las variables de copolymerización.

Por su parte, el peso molecular de los injertos de poliestireno exhibe un máximo de 679800 a las 3 horas, mientras que en la frecuencia de injertamiento resulta un mínimo con 8055 unidades de anhidroglucosa/cadena, obteniéndose por lo tanto cadenas injertadas de poliestireno más largas pero menos frecuentes.

Efecto de la Agitación

La Figura 3 indica que la variación de la velocidad de agitación entre 300 y 400 rpm no afecta en forma apreciable a la eficiencia de injertamiento ni al porcentaje de poliestireno injertado.

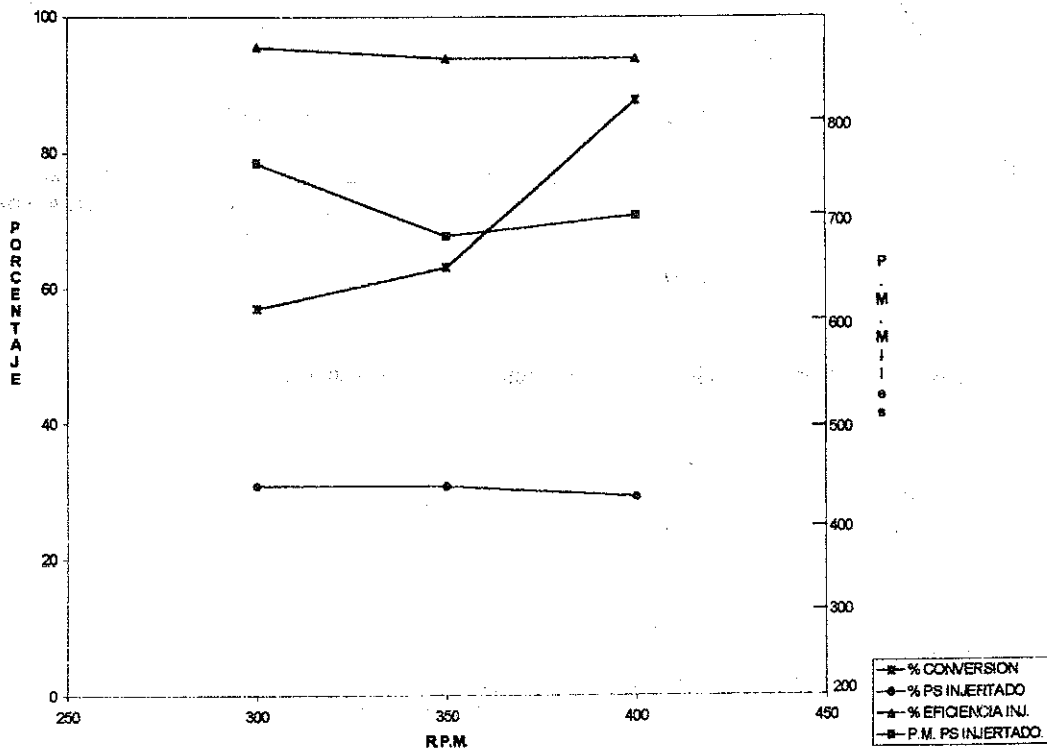
A 300 rpm se observó el mayor valor del peso molecular de poliestireno injertado (748960) y el mínimo de frecuencia correspondiente a 10290 unidades de anhidroglucosa por cadena; el bajo valor de conversión de monómero a polímero alcanzado con esta velocidad de agitación está contrabalanceado por la más

alta eficiencia de injertamiento, resultando favorecida la copolimerización sobre la homopolimerización.

El mayor efecto de la agitación es sobre el porcentaje de conversión, que aumenta con ella.

Efecto de la Relación Másica Almidón/Estireno

Los resultados mostrados en la Figura 4 indican que esta relación influye considerablemente sobre el porcentaje de poliestireno injertado y su peso molecular. Un aumento de la relación almidón/estireno rebaja la cantidad de poliestireno injertado, aumenta su peso molecular y disminuye la frecuencia de los sitios de injertamiento. El máximo valor de poliestireno injertado (75%) se obtuvo utilizando un bajo valor de la relación almidón/estireno de 0.33 consiguiéndose una muy alta frecuencia de injertamiento (252 anhidroglucosas/cadena) con bajo peso molecular de poliestireno injertado (124990).



Almidón/Estireno = 2
Almidón / Iniciador = 200
Tiempo de Reacción = 4 horas
T = 50°C

Figura 3. Efecto de la agitación en las variables de copolimerización.

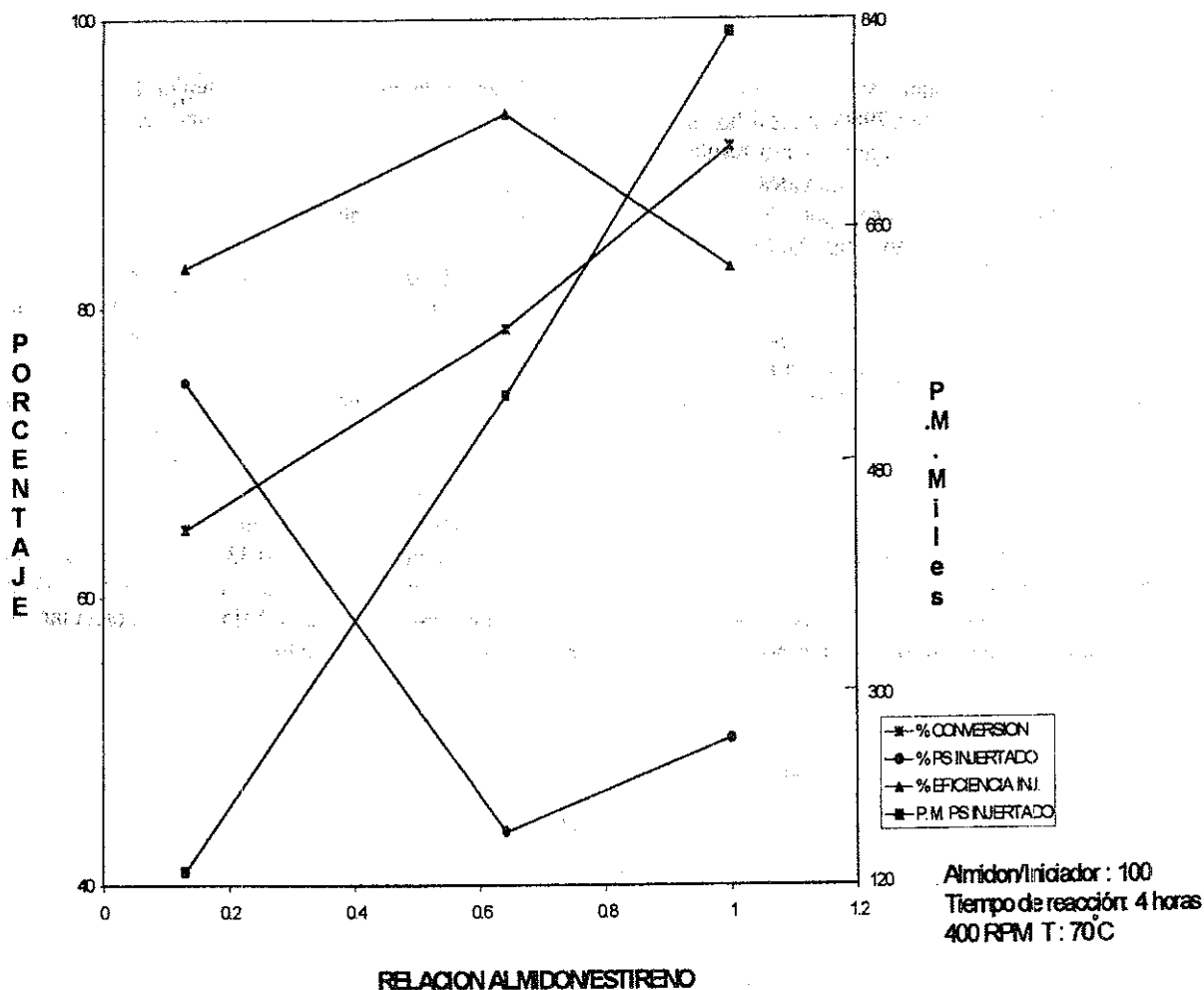


Figura 4. Efecto de la relación másica almidón/estireno en la copolimerización.

Efecto de la Temperatura de Reacción

La Figura 5 muestra este efecto, destacándose su mayor influencia sobre el peso molecular del poliestireno injertado que disminuye progresivamente con la temperatura. A 70°C se observaron los más altos valores de eficiencia de injertamiento (90%), de frecuencia de sitios de injerto, (con 2209 unidades de anhidroglucosa/cadena), y de porcentaje de poliestireno injertado.

Calorimetría Diferencial y Espectroscopía FT-IR
 Los copolímeros fueron analizados en un calorímetro

diferencial Perkin-Elmer DSC 1B, mostrando una temperatura de transición vítrea entre 85-90°C. Estos valores son ligeramente inferiores a la del poliestireno homopolímero debido al incremento de volumen libre producido por una mayor estructura ramificada. El análisis de los copolímeros por espectroscopía FT-IR mostró bandas comunes con el almidón en: 3738, 3382, 3354, 1639, 1981, 1155, 931 y 855 cm⁻¹.

Con el poliestireno fueron afines las bandas en: 3025, 2924, 1493, 1452, 1155, 1024, 759 y 689 cm⁻¹.

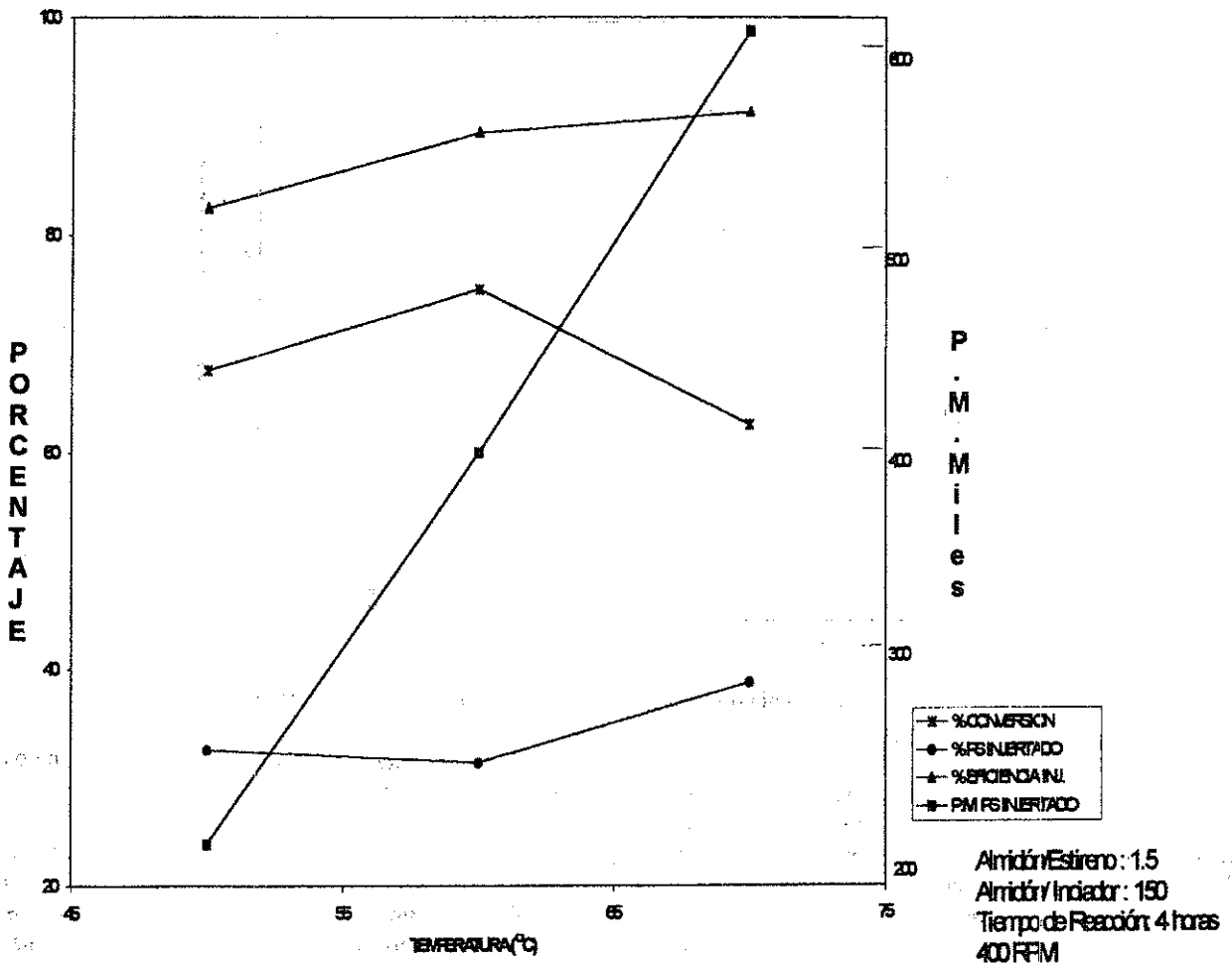


Figura 5. Efecto de la temperatura en las variables de copolimerización.

Resistencia Tensil

Se moldearon probetas en forma de lámina rectangular de 73 x 30 x 0.6 mm, mediante compresión en prensa hidráulica a 150°C y 200 Kg-f/cm². Con ellas se midió el esfuerzo de ruptura tensil y el módulo de elasticidad. Los resultados se indican en la Figura 6 para diferentes contenidos de almidón en los copolímeros, medidos en máquina Instron a velocidad de extensión de 2.5 cm/min. y a temperatura de 25°C.

El carácter frágil del almidón obviamente hace descender la resistencia tensil a medida que aumenta su porcentaje de contenido en los copolímeros; sin embargo, hasta contenidos de almidón entre 10-15% no es muy apreciable este descenso de resistencia. Los copolímeros de almidón de yuca-poliestireno resultan de una menor resistencia tensil que los homólogos obtenidos de almidón de maíz y reportados por otros autores, aunque similares en la frecuencia y el peso molecular de poliestireno injertado (7,11).

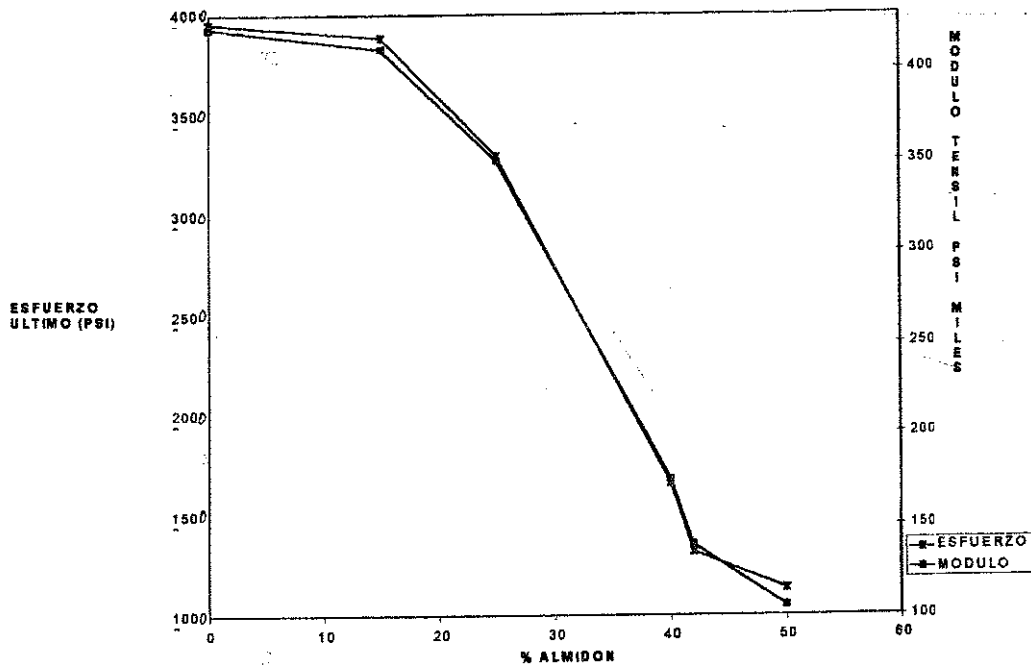


Figura 6. Efecto del porcentaje de almidón en la resistencia tensil de los copolímeros.

Degradación Biológica

El mismo tipo de laminillas utilizadas en las pruebas de resistencia tensil fué empleado para estos ensayos en los que se sometieron las probetas a inmersión en una solución salina sembrada con el hongo *Aspergillus Niger*. Al cabo de 20 días se pudo apreciar un gran avance en la degradación de las muestras, el cual prosiguió después de traspasarlas del medio salino a erlenmeyers esterilizados con el fin de forzar al hongo a un ataque directo sobre ellas.

A los 30 días de contacto con el microorganismo las muestras presentaron una coloración oscura y pérdida ostensible de resistencia mecánica que llegó hasta producir resquebrajamiento y rotura en las probetas con contenidos de almidón del 45%.

La observación al microscopio para estas muestras degradadas permitió apreciar la penetración del *Aspergillus* en toda la masa del copolímero pero con mayor concentración en los dominios ocupados por la fase de almidón.

CONCLUSIONES

Se comprobó la incorporación química del poliestireno al almidón de yuca, mediante el proceso implementado

y en las condiciones descritas, lográndose contenidos hasta del 75% de poliestireno injertado.

Los productos son de inferior resistencia tensil que el poliestireno y están al nivel de su uso como propósito general; sin embargo son menores en resistencia que los injertos homólogos derivados del almidón de maíz, aunque presentan características similares en composición, extensión y frecuencia de los injertos.

La tendencia general encontrada fué la de un predominio de cadenas largas y de baja frecuencia de injerto de poliestireno cuando los copolímeros contienen más del 50% de almidón.

Los copolímeros que contienen más del 50% de poliestireno presentaron una estructura de ramificaciones cortas y de alta frecuencia de poliestireno injertado.

Los copolímeros obtenidos son bacteriológicamente degradados por *Aspergillus Niger*, hongo que prolifera en botaderos y rellenos sanitarios, produciendo pérdida de resistencia mecánica progresiva hasta formación de fisuras y ruptura posterior en piezas con contenidos de almidón de más del 45% en peso.

ABSTRACT

Graft copolymers based on yucca starch (*manihot sculenta*) and polystyrene were prepared by a suspension polymerization technique through free radical initiation with ferrous ion and hydrogen peroxide.

The effect of variables controlling the copolymerization reaction was studied by following the variations in molecular weight of grafted polystyrene, grafting efficiency, conversion and percent of grafted polystyrene.

The starch-polystyrene graft copolymers were characterized and tested for tensile strength up to 50% by weigh contents of starch. Biodegradation was experimented in molded sheets of the products incubated with cultures of *Aspergillus Niger*.

BIBLIOGRAFIA

1. W.M. Doane, Starch: Renewable raw material for the chemical industry. *Journal of Coatings Technology*, 50, 636, 88-98, 1978.
2. R. Leaversuch, La industria considera la necesidad de fabricar polímeros biodegradables, *Revista de Plásticos Modernos*, 384, 896, Junio 1988.
3. G. Valencia , F. Reig, El uso de polímeros y plásticos como biomateriales, *Revista de Plásticos Modernos*, 355, 90-92, Enero 1986.
4. R.V. Wilder, Envase degradable: Sueño o realidad, *Revista de Plásticos Modernos*, 404, 227-236, Febrero 1990.
5. DANE (Colombia). *Anuario de Industria Manufacturera: Comercio Exterior 1970-1985*.
6. E. Bagley, G.F. Fanta, R.C. Burr, W.M. Doane, C.R. Russell., Graft copolymers of polysaccharides with thermoplastic polymers: A new type of filled plastic, *Polymer Engineering & Science*, 17, 5, 311-316, May 1977.
7. G.F. Fanta , C.L. Swanson, R.C. Burr, W. M. Doane, Polysaccharide-g-polystyrene copolymers by persulfate initiation: Preparation and properties", *J. Applied Polymer Science*, 28, 2455-2461, 1983.
8. L.A. Gugliemell , W.M. Doane, et al., Preparation of starch-poly(styrene-co-acrylonitrile) graft copolymers by cerium (IV) initiation", *J. Polymer Science, Polymer Let. Ed.*, 15, 739-743, 1977.
9. F.M. Palacios, M.A. Pineda, Aprovechamiento del almidón de yuca para la producción de poliestireno biodegradable, *Proyecto de Grado, Ing. Química, UIS, Bucaramanga, Colombia*, 1991.
10. E. McCaffery, *Laboratory preparation for macromolecular chemistry*", Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1970.
11. A.M. Henderson., A. Rudin, Effects of water on starch-g-polystyrene and starch-g-poly(methyl acrylate), *J. Applied Polymer Science*, 27, 4115-4135, 1982.
12. J.E. Pulido, L. Badillo, J.O. Ríos, Almidón de yuca modificado por copolimerización con acrilonitrilo, *Revista ION-UIS (Colombia)*, v.11, No.2, 5-16, 1989.
13. H.F. Mark, N.G. Gaylor, Edit. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, J. Wiley, v.12, 787, 1969.